

## PRODUCTION OF SILICON CARBIDE HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

Patent Number: JP1192764

Publication date: 1989-08-02

Inventor(s): TSUKADA KIYOTAKA

Applicant(s):: IBIDEN CO LTD

Requested Patent: ☐ JP1192764

Application Number: JP19880017242 19880129

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B35/56 ; B32B3/12 ; B32B5/18 ; B32B18/00 ; C04B38/00

EC Classification:

Equivalents: JP2612878B2

### Abstract

**PURPOSE:** To shorten time required for drying a molding, preventing crack generation of the molding and obtain a honeycomb structural body having high precise and filtration function, by closely covering a specific outside face of honeycomb-like molding obtained by using silicon carbide powder as main raw material, covering specific parts of the molding with a film having air-tight properties, drying and sintering the film-covered molding.

**CONSTITUTION:** A plastic mixture obtained by adding a molding binder and medium liquid to a silicon carbide powder used as a main raw material is molded to the molding. Then a film having air-tight properties is closely covered on the outside face excluding end face having opening of through hole of the molding and the molding is dried to subject a medium liquid contained in the molding to removal by drying and then the molding is sintered. As the film having air-tight properties, e.g., synthetic resin film such as polyethylene, saran, polypropylene or nylon or metal thin film such as aluminum or copper can be used.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-192764

(43)Date of publication of application : 02.08.1989

(51)Int.Cl.

C04B 35/56  
B32B 3/12  
B32B 5/18  
B32B 18/00  
C04B 38/00

(21)Application number : 63-017242

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1988

(72)Inventor : TSUKADA KIYOTAKA

### (54) PRODUCTION OF SILICON CARBIDE HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To shorten time required for drying a molding, preventing crack generation of the molding and obtain a honeycomb structural body having high precise and filtration function, by closely covering a specific outside face of honeycomb-like molding obtained by using silicon carbide powder as main raw material, covering specific parts of the molding with a film having air-tight properties, drying and sintering the film-covered molding.

CONSTITUTION: A plastic mixture obtained by adding a molding binder and medium liquid to a silicon carbide powder used as a main raw material is molded to the molding. Then a film having air-tight properties is closely covered on the outside face excluding end face having opening of through hole of the molding and the molding is dried to subject a medium liquid contained in the molding to removal by drying and then the molding is sintered. As the film having air-tight properties, e.g., synthetic resin film such as polyethylene, saran, polypropylene or nylon or metal thin film such as aluminum or copper can be used.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-192764

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/56  
B 32 B 3/12

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

Z-7412-4G  
A-6617-4F  
B-6617-4F  
7016-4F  
6122-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)8月2日

C 04 B 38/00

3 0 3

Z-8618-4G 審査請求 未請求

請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭化ケイ素質ハニカム構造体の製造方法

⑯ 特 願 昭63-17242

⑰ 出 願 昭63(1988)1月29日

⑱ 発 明 者 塚 田 輝 代 隆 岐阜県大垣市河間町214番地 イビデン株式会社河間工場内

⑲ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化ケイ素質ハニカム構造体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

主として炭化ケイ素質粉末を出発原料とし、次に成形用結合剤および媒液を添加してなる可塑性混合物を、ハニカム状の生成形体と成し、次いで、該生成形体の貫通孔の開口部を有する端面を除く外側面に気密性を有する膜を密着被覆させた後該生成形体を乾燥させて該生成形体に含まれる媒液を乾燥除去し、さらに該生成形体を焼成することを特徴とする炭化ケイ素質ハニカム構造体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

### 【産業上の利用分野】

本発明は、炭化ケイ素質ハニカム構造体の製造方法に関する。

### 【従来の技術】

厚い隔壁を介して蜂の巣状に連なる無数の貫通孔の一方の端面を、例えば底面一つおきに栓材を

充填し封止し、この封止した貫通孔に隣接している貫通孔の他端面に栓材を充填し封止した多孔質隔壁からなるセラミック質のハニカム構造体は、自動車のディーゼルエンジンを初めとする各種燃焼機器の排ガス中に含まれる微粒炭素を捕集・伊過して除去する排ガス浄化装置として知られている。

かかるハニカム構造体の製造方法には、従来次のような方法が知られている。例えば、焼結可能な無機質粒子で、可塑性を有するセラミック薄板を作り、これを被付けして別のセラミック薄板とともにハニカム状に組み立てて焼成する方法、パイプを押し出し成形して結束し、焼結して一体構造とする方法、有機質バインダーを含んだ可塑性を有するセラミック混練物を所望する形状になるように設計されたダイスより押し出し一体構造となした後乾燥焼成することによってハニカム構造体とする方法、あるいは有機質担体で、ハニカム原型を作りセラミック質の泥漿を塗布合浸し焼成する方法などである。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

上記した製造方法は、いずれも通常、セラミック粉末よりなる混合物中に、該混合物に可塑性を与えるために煤液を加え可塑性混合物と成し、ハニカム状の生成形体に成形して、焼成する前に煤液を乾燥除去するという処理を施している。

しかしながら、かかる煤液を乾燥除去する際に、ハニカム状の成形体の表面すなわち貫通孔の開口部を有する両端面および外側面が成形体の内部に比し乾燥し易いため、乾燥収縮が生じ、成形体の表面から内部に向かって亀裂を生じてしまい、上記したような排ガス浄化装置として用いても、排ガス中に含まれる微粒炭素を捕集除去するための濾過機能が著しく劣ってしまうという問題がある。

このような問題を解決する手段として、コーゼライトを主成分とするハニカム構造体においては、一般に、上記乾燥処理を行う際にマイクロ波によって加熱することにより、ハニカム状の生成形体の内部も表面と均一に加熱乾燥を行って亀

裂を生じ、依然として成形体の表面より乾燥収縮が生じるという問題があった。

さらに、上記減圧下における乾燥方法において、加熱せず乾燥することも行われていたがこの場合にも均一に乾燥しなければならないため、極めて長い乾燥時間を必要とするという問題があった。

本発明は、かかる問題点を解消し、生成形体から煤液を除去するための乾燥処理を短時間で、しかも、生成形体に亀裂を生じさせることなく、かつ、高精度の濾過機能を有する炭化ケイ素質ハニカム構造体を得ることができる製造方法の提供を目的とする。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明の炭化ケイ素質ハニカム構造体の製造方法は、主として炭化ケイ素粉末を出発原料とし必要に応じて結晶成長用助剤を添加し、次に成形用結合剤および煤液、並びに必要に応じて分散剤を添加してなる可塑性混合物を、ハニカム状の生成形体と成し、次いで、該生成形体の貫通孔の開口

部を防止するという方法が用いられている。

これに対し、炭化ケイ素を主成分とするハニカム構造体は、コーゼライトを主成分とするハニカム構造体よりも耐熱性等の点において優れた性を示すが、炭化ケイ素を主成分とするハニカム構造体においては、マイクロ波を加熱源として乾燥処理を行っても、炭化ケイ素自体が半導体特性を有するためマイクロ波を吸収して自己発熱を起し、マイクロ波が生成形体の内部まで届かず、その結果、成形体の表面から乾燥が進行して収縮を生じ成形体に亀裂が発生してしまうという問題があった。

したがって、炭化ケイ素を主成分とするハニカム構造体を製造する際における煤液の乾燥除去方法としては、生成形体を恒温恒湿下におき徐々に乾燥するという方法が用いられているが、該方法は乾燥に極めて長い時間を要するため生産性の点で問題があった。

また、生成形体を減圧下におき加熱乾燥する方法もあるが、この場合であっても、亀裂が成形体の

部を有する端面を除く外側面に気密性を有する膜を密着被覆させた後該生成形体を乾燥させて該生成形体に含まれる煤液を乾燥除去し、さらに該生成形体を焼成することを特徴とする。

出発原料として用いる炭化ケイ素の結晶系には、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型及び非晶質のものがあるが、本発明の出発原料としてはそのいずれか、またはそれらのいずれか2成分以上の混合物を使用してもよい。

また、必要に応じて添加される結晶成長用助剤としては、アルミニウム、ホウ素、鉄、炭素等を挙げることができる。

さらに、成形用結合剤としては、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、水ガラス等を、煤液としては、シクロヘキサゲン、ベンゼン、メタノール、エタノール、トルエン、水等を、必要に応じて添加される分散剤としては、エチレングリコール、デキストリン、各種界面活性剤等を、それぞれ挙げることができるが特に特定されるものではない。

なお、媒液は、上記可塑性混合物中の空間を除いた容積に占める割合が5~30重量%であることが好ましい。その理由は、30重量%を超えると、混合物が流動性を有するため成形ができなくなるためである。また、媒液が除去されることによる生成形体の寸法変化が大きくなり、生成形体に亀裂が生じることがあるからである。一方、5重量%未満の場合には、混合物の可塑性が不十分となり成形性が著しく劣るからである。なかでも10~25重量%であることが好適である。

可塑性混合物をハニカム状に成形する方法としては、押出し成形法、シート成形法、プレス成形法等のいずれの方法を採用してもよい。

ハニカム状に成形した生成形体の貫通孔の開口部を有する端面を除く外側面に気密性を有する膜を密着させて乾燥するのは、この膜により、外側面から、媒液が気化、移動することを防ぐことができ、したがって、生成形体の内部から貫通孔の開口部を通過して気化、移動が行われることになり、短時間で乾燥させても成形体の表面すなわち

外側面が速く乾燥することを防ぐことができるからである。

また、乾燥は、どのような圧力条件下においても行うことができる。すなわち、減圧下の場合には、乾燥速度が速くなり、また生成形体の外側面とその内部とのあいだで生じる乾燥速度の差が小さくなり、加圧下の場合には、乾燥速度は減圧下に比べ劣ることになるが、熱伝導性は高まるため、加熱しても生成形体の部分による温度差が小さく、成形体全体が均一に乾燥される。

気密性を有する膜としては、例えば、ポリエチレン、オラン、ポリプロピレン、テフロン、ナイロン等の合成樹脂膜、あるいはアルミニウム、銅等の金属薄膜を用いることができる。

なお、ここで気密性を有する膜とは、媒液が気化した分子の通過を防ぐことができる程度の気密性を有する膜をいう。また、この膜は、ハニカム状の生成形体に良好に密着するような薄膜であり、厚さは0.1mm以下のものが好ましい。さらに、密着する面積としてはハニカム状生成形体の

外側面の面積の90%以上を被覆するように密着させることが好ましい。

本発明の製造方法によれば、所望する炭化ケイ素質ハニカム構造体は、かくして媒液を乾燥除去したハニカム状の生成形体を、通常は、貫通孔の両端の所望する箇所に栓材を充填してから焼成して得られることになるが、焼成条件としては、耐熱性容器に上記生成形体を入れて、非酸化性雰囲気中で焼成することが好ましい。

その理由は、炭化ケイ素粒子間における炭化ケイ素原子の蒸発-再凝縮および/または表面拡散による移動を促進させることができ、ハニカム状構造体が有する貫通孔の隔壁を炭化ケイ素の板状結晶が複雑な状態で組み合った構造とし、伊通機能を向上させることができるからである。

生成形体を焼成するための耐熱性容器としては、黒鉛、炭化ケイ素、酸化ジルコニウム、炭化タングステン、炭化チタン、酸化マグネシウム、炭化モリブデン、モリブデン、炭化タンタル、タンタル、炭化ジルコニウム、黒鉛-炭化ケイ素複

合体の中から選ばれるいずれか1種からなる容器を使用することができる。これらの容器は後述する焼成温度範囲内で溶融することがないからである。

焼成温度は1800~2500℃とすることが好ましい。その理由は、1800℃未満の場合には、炭化ケイ素粒子の成長が不十分で焼成が不完全となり、高強度の焼結体を得ることが困難になるためである。また、表面積が大きくなり酸化量が多くなるためである。一方、2500℃を超えると、炭化ケイ素の結晶昇華分解が盛んになり、発達した結晶が逆にやせ細ってしまい、高強度の焼結体を得ることが困難であるからである。

#### [実施例]

平均粒子径0.27μmの炭化ケイ素粉末100重量部に、ホウ素0.1重量部、アルミニウム0.1重量部を添加し、さらに、メチルセルロース粉末を5重量部、縮合ナフテン酸アンモニウムを0.1重量部、水を25重量部添加して、加圧ニーダーにて5時間混合した後、密封式の

器に入れて1日保管した。次いで、この混合物を真空脱気を行い、炭化ケイ素が均一に分散された可塑性混合 を得た。

次いで、押出し成形により、直径200mm、長さ150mm、1平方インチ当りの貫通孔数200のハニカム状の生成形体を得た。得られた生成形体の外側面を、即座に厚さ50 $\mu$ mのポリプロピレン製の薄膜で密着するように被覆して外側面からの乾燥を抑えた。なお、このとき、薄膜の被覆面積は、生成形体の外側面の98%であった。

この状態の生成形体を35 torrの真空乾燥器内に挿入して乾燥を行ったところ、約5時間で乾燥が終了し、外觀上亀裂も生じていなかった。そしてこの生成形体をタンマン炉に挿入して、2000°Cで焼成した。

得られた炭化ケイ素質ハニカム構造体の貫通孔の両端面を縦横一つおきに生ゴムによって封止して、水中に没し、一方の端面より空気圧を加えた。

その結果、空気圧0.55 kg/cm<sup>2</sup> 以上で構造

る。

また、媒液の乾燥除去に要する処理時間も短くて済むためハニカム構造体の生産性を向上させることもできる。

体全体から気泡が発生し、構造体全体に亘り均一な気孔が形成されていることが確認された。

#### 【比較例】

上記実施例と同様であるが、ハニカム状の生成形体の外側面をポリプロピレン製の薄膜で被覆することなく乾燥を行ったところ、乾燥には、10時間を要し、しかも生成形体の外側面に0.1mm×5mm程度の亀裂が確認された。

この亀裂にパラフィンを充填して上記実施例と同様の条件で通気試験を行ったところ、空気圧0.01 kg/cm<sup>2</sup> で構造体の内部から気泡が発生し、構造体の内部にまで亀裂が生じていることが確認された。

#### 【発明の効果】

以上説明したことから明らかなように、本発明の炭化ケイ素質ハニカム構造体の製造方法によれば、媒液の乾燥除去処理によりハニカム状の生成形体に亀裂が生じることがなく、構造体全体に亘り均一な気孔径を有し、浮遊機能の優れた炭化ケイ素質ハニカム構造体を製造することができ